

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-72815

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 G 9/113

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7144-2H

G 0 3 G 9/ 10

3 5 4

審査請求 有 請求項の数 2 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-137044

(22)出願日 平成3年(1991)5月14日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 杉崎 裕

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 斉藤 進

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 松岡 弘高

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正帯電性キャリア

(57)【要約】

【目的】 帯電の立上り速度が速く、長期間使用時においてもトナーや外添剤による汚染や、被覆層の剥がれが起り難く、帯電の低下も起り難いフルカラー用現像剤に適する正帯電性キャリアを提供する。

【構成】 本発明の正帯電性キャリアは、芯物質上に、摩擦帯電制御機能を有する窒素原子濃度がキャリアコア重量に対し5～75ppmである中間層を設け、その中間層上に離型性被覆層を設けたものであり、離型性被覆層は、フッ素系樹脂を含有するのが好ましい。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 芯物質上に、摩擦帯電制御機能を有する窒素原子濃度がキャリアコア重量に対し5～75ppmである中間層を有し、該中間層上に離型性被覆層を設けてなることを特徴とする静電荷像現像用正帯電性キャリア。

【請求項2】 芯物質上に、摩擦帯電制御機能を有する窒素原子濃度がキャリアコア重量に対し5～75ppmである中間層を有し、該中間層上にフッ素系樹脂を含有する離型性被覆層を設けてなることを特徴とする静電荷像現像用正帯電性キャリア。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、静電記録法により形成される静電荷潜像を現像する際に用いる静電荷像現像用正帯電性キャリア、及びそのキャリアを用いた二成分現像剤に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来、磁気ブラシ現像法において、トナーに適当量の正または負の電荷を付与するために使用するキャリアは、一般にコート系キャリアと非コート系キャリアとに大別されるが、現像剤寿命を考慮した場合、前者の方が優れているため、前者のキャリアが開発され、実用化されている。特に、樹脂被覆を施したコートキャリアの場合、帯電制御性が向上し、環境依存性、経時安定性が改善されることから種々のタイプのコートキャリアが開発されている。しかしながら、二成分現像剤を使用する上で、最大の問題点は、トナーの構成成分である結着樹脂、帯電制御剤、外添剤等がキャリア表面を汚染することにより、帯電制御性が経時で劣化していくことである。

【0003】キャリアの表面汚染を防止するために被覆材料として、耐表面汚染性の優れている低表面エネルギーのフッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーの使用が提案されている。フッ素系ポリマーは低表面エネルギーではあるが、フッ素系ポリマーはその構成成分であるフッ素原子の強い電気陰性度のために、負帯電性付与キャリアとしては、それを多量に使用することができず、また特に高温高湿下では帯電付与能力が著しく低下して、実用に耐え得ないという欠点がある。

【0004】一方、シリコン系ポリマーも低表面エネルギーであり、キャリア表面汚染に対しては、フッ素系ポリマーと同様に有効であるが、汚染を完全に防止することはできない。又、シリコン系ポリマーも帯電列の中位に位置しており、負帯電性付与キャリアとして充分であるとはいえない。シリコン系ポリマーで被覆したキャリアは、低温低湿下における帯電の立上りが遅く、トナーを新しく追加した場合に低帯電量トナーが発生しやすく、カブリやトナー飛散が発生する。また、これらのポリマーには、他に、キャリアの芯物質との密着性が悪い

点や被覆膜自体の強度に問題がある。

【0005】前記の欠点を克服するものとして、特開昭49-51950号公報には、含フッ素ポリマーとキャリア芯物質との密着性向上のために、中間層としてエポキシ樹脂を用いることが提案されている。また、特開昭57-99653号及び同60-202451号公報には、フッ素系のブロックコポリマー、グラフトコポリマーを用いて、密着性を向上することが提案され、特開平2-16573号公報、及び同2-24670号公報には、加水分解性シリル基を含有するフッ素系ポリマーを用いて、密着性を向上させることが提案されている。しかしながら、これらの場合は、密着性向上には改善効果が発揮されるものの、トナーへの負帯電性付与能力が低く、耐環境安定性が不十分な点で未だ改善の余地が残されている。

【0006】また、シリコン系ポリマーの場合に関しては、特開昭60-19156号公報に、シリコン樹脂被覆層の密着性向上の為にカップリング剤を用いることが提案されている。しかしながら、この場合も被覆層の密着性向上には改善効果はあるが、フッ素系ポリマーほどではないがトナーへの負帯電性付与能力が不足するという問題があり、表面の汚染に対してもその効果は充分とはいえない。また、特開昭62-121463号公報には、コア材とシリコン樹脂との接着性向上のために、シランカップリング剤で処理したキャリアコアの表面にシリコン樹脂からなる被覆層を設けたキャリアが記載されているが、シリコン樹脂からなる被覆層は、不均一な成膜が生じたり、高い硬化温度を必要とするなど、製造上の問題点があった。また、特開昭64-35563号公報、同64-29857号及び同64-29860号公報には積層構造のキャリアが記載されているが、いずれも、長時間の繰り返し使用する場合、帯電能力を維持することができなくなるという問題があった。

【0007】さらにまた、上記欠点を改善するものとして、特開昭61-110159号公報及び同61-110160号公報には、芯物質上に摩擦帯電制御層及び離型性表面層を積層したコートキャリアが提案され、トナーに負帯電を安定して付与し、かつ、帯電の維持性が良好であることが記載されている。しかしながら、これ等のキャリアは、帯電の初期値が大きく変動したり、トナーに電荷分布の広がりが生じたりして、実用上問題があった。

**【0008】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記の問題点を鑑みてなされたものである。したがって、本発明は、耐表面汚染性に優れ、帯電の環境依存性が良好であり、帯電の立上り速度が速く、優れた電荷交換性を有する磁気ブラシ現像用の静電荷像現像用正帯電性キャリアを提供することを目的とする。

【0009】すなわち、本発明の主たる目的は、帯電の

立上り速度が速く、長期間使用時においてもキャリアへのトナー又は外添剤の汚染が起こり難く、帯電の低下も起こり難いキャリアを提供することにある。本発明の他の目的は、被覆剤の大部分が一挙に剥がれることによる画像の白ヌケ等が発生しないキャリアを提供することにある。本発明のさらに他の目的は、トナーの消費量が多く、トナーとキャリアの接触回数が多いフルカラー現像剤に適するキャリアを提供することにある。

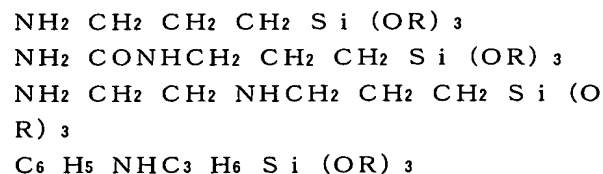
#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記特開昭61-110159号公報に記載のキャリアをさらに改善することについて鋭意検討した結果、特定の被覆材料を使用し、特定のキャリア構造を形成することにより、キャリアの諸特性が改良されることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の上記目的は、キャリア芯物質上に窒素原子を特定濃度範囲で含有する摩擦帯電制御層、離型性被覆層を順次積層することで達成することができる。

【0011】本発明の静電荷像現像用正帯電性キャリアは、芯物質上に、摩擦帯電制御機能を有する中間層を設け、その中間層上にフッ素系樹脂を含有する離型性被覆層を設けてなることを特徴とする。本発明の上記キャリアは、静電荷像現像用二成分現像剤として使用される。上記キャリアにおける、窒素原子濃度は、芯物質の重量に対して5～75ppmであり、好ましくは、10～50ppmである。特に、該中間層上にフッ素系樹脂を含有する被覆層を設けてなるものが好ましい。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用正帯電性キャリア（以下、キャリアという）は、摩擦帯電制御機能を有する中間層と、離型性被覆層との二層構造の被覆層を有しており、そして中間層を形成する材料は、トナーに負帯電を付与する性質を有する物が使用され、アミノ基含有シランカップリング剤が好適に用いられるが、離型性被覆層の形成に使用する有機溶剤に実質的に溶解しないものが望ましい。具体的には、脱水縮合反応により三次元網目構造を形成して溶剤不溶となる三官能含窒素シランカップリング剤が好適であり、具体例として次のものがあげられる。

#### 【0013】



（式中、Rはメチル基又はエチル基を表わす。）

【0014】摩擦帯電制御機能を有する中間層は、窒素原子濃度が芯物質の重量に対して5～75ppmであるように、好ましくは10～50ppmであるように形成する。中間層における窒素原子濃度が、上記の範囲にある場合には、環境安定性に優れたものとなり、最表面層

である離型性被覆層の特性に影響されることが少なく、トナーに負帯電を安定に付与することができるようになる。さらに、離型性被覆層としてフッ素含有ポリマーを多量に用いても、トナーに対して十分な負帯電を付与することができる。

【0015】なお、窒素原子濃度の測定法としては、有機元素分析法が好適である。有機元素分析法に用いる装置としては、窒素原子のみの濃度を測定する場合は、化学発光式全窒素分析装置が使用できる。また、その他、酸素循環燃焼方式窒素炭素分析装置等も使用することができる。

【0016】中間層の上に形成される被覆層としては、フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体、シリコン系ポリマー、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィンが使用できる。中間層との密着性、表面層の離型性をコントロールするためには、他の樹脂を併用してもよく、フッ素化アルキレート共重合体を用いる場合は、他のアクリルあるいはメタクリルポリマー、スチレン（メタ）アクリルコポリマー等とポリマーブレンドの状態で使用するのが好ましい。また、フッ素化アルキレートの構造としては、グラフトあるいはブロック構造のものがより精密に密着性や離型性をコントロールできるので好ましい。フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体中のフッ素化アルキル（メタ）アクリレートのモノマー量は、30～60重量%であるのが好ましく、フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体と他のポリマーのブレンドを使用する場合、その混合比は40～70重量%が好適である。

【0017】フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体を構成するフッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタクリレートとしては、以下のものを使用することができる。即ち、アクリル酸又はメタクリル酸の1, 1-ジヒドロパーフロロエチル、1, 1-ジヒドロパーフロロプロピル、1, 1-ジヒドロパーフロロヘキシル、1, 1-ジヒドロパーフロロオクチル、1, 1-ジヒドロパーフロロデシル、1, 1-ジヒドロパーフロロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロブチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロオクチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロデシル、1, 1, 2, 2-ジヒドロパーフロロラウリル、1, 1, 2, 2-ジヒドロパーフロロステアリル、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピル、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフロロブチル、1, 1, ω-トリヒドロパーフロロヘキシル、1, 1, ω-トリヒドロパーフロロオクチル、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-クロロプロピル、3-パーフロロノニル-2-アセチルプロピル、N-パーフロロヘキシルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフロロヘキシルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフロロオク

ルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフロロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーフロロオクチルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフロロデシルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフロロデシルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーフロロデシルスルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフロロラウリルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフロロラウリルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パーフロロラウリルスルホニル-N-ブチルアミノエチル等の各エステル化合物があげられる。

【0018】フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートと共重合するモノマー成分としては以下のものがあげられる。即ち、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレン等のアルキルスチレン；フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン等のハロゲン化スチレン；更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -メチルクロトン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸等の付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸等の付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸；前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルコールとのエステル化物、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール等のアルキルアルコール、これらのアルキルアルコールを一部アルコキシ化した、メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコール等のアルコキシアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール等のアラルキルアルコール、アリルアルコール、クロトニルアルコール等のアルケニルアルコールとのエステル化物、好ましくは、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキル

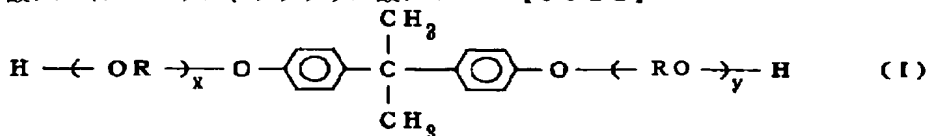
エステル（メチルメタクリレートを除く）、フマル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル等；前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミドおよびニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン等の脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1, 2-ジクロロエチレン、1, 2-ジブロモエチレン、1, 2-ジヨードエチレン、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化脂肪酸オレフィン；1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ヘキサジエン、3-メチル-2, 4-ヘキサジエン等の共役ジエン系脂肪族ジオレフィン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、2-ビニル-5-メチルピリジン、2-ビニル-5-メチルピリジン、4-ブテニルピリジン、4-ペンチルピリジン、N-ビニルピペリジン、4-ビニルピペリジン、4-ビニルピペリジン、N-ビニルジヒドロピリジン、N-ビニルピロール、2-ビニルピロール、N-ビニルピロジン、N-ビニルピロリジン、2-ビニルピロリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニルカルバゾール等の含窒素ビニル系モノマーを例示することができる。これらは単独で、または2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0019】本発明において使用できる芯物質としては、平均粒径10~150 $\mu$ mの範囲の鉄、鋼、ニッケル、コバルト等の磁性金属粉末、マグネタイト、フェライト等の磁性酸化物粉末があげられる。

【0020】上記離型性樹脂の被覆量は、通常芯物質に対し0.1~5.0重量%、好ましくは0.5~1.0重量%である。本発明の上記キャリアは、結着樹脂に着色剤が分散されたトナーと組み合わせて、静電荷像現像用二成分現像剤として使用されるが、高画質フルカラー用現像剤として使用するのが好ましい。

【0021】またトナーについて説明すると、高画質フルカラー用のトナーの結着樹脂としては、環球法による軟化点が100~120 $^{\circ}$ C、好ましくは0.1~1.15 $^{\circ}$ C、ガラス転移点55 $^{\circ}$ C以上、ガードナー色数2以下、ヘイズ値15以下の、下記一般式で示されるジオール成分を必須成分として含むポリエステル樹脂が好ましく使用される。

【0022】



(式中、Rはエチレン基またはプロピレン基、x及びyはそれぞれ1以上の整数で、 $2 \leq x + y \leq 6$ である。)

【0023】ポリエステル樹脂のアルコール成分としては、上記ジオール成分とともに、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノール等が併用できる。また、酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等のジカルボン酸が用いられる。また、トリカルボン酸として、トリメリット酸、ピロメリット酸、それらの酸無水物等も併用できる。顔料としては、C. I. ピグメントレッド57:1、64:1、81、83、114、112、122、146、170及び185、C. I. ピグメントブルー15:3、17:1、1、15及び2、C. I. ピグメントイエロー12、13、17、97、1、3、55、74、81、83及び120等の有機顔料及びその他の印刷インキ等に用いられる有機顔料が使用できる。

【0024】上記トナーは、平均粒径5~9 $\mu$ mの範囲のものが好ましい。この範囲とすることで緻密なフルカラー画像が得られる。このトナーには、平均粒径10乃至20nmの疎水化されたチタニアと平均粒径20乃至80nmの疎水化されたシリカ微粒子が外添されるが、その少なくとも一方の疎水化は、アミノ基を含有するシランカップリング剤で疎水化处理されたものであるのが好ましい。疎水化されたチタニアのトナー粉末に対する\*

(中間層)

平均粒径50 $\mu$ mの球形フェライト粒子	100部
メタノール	14部
$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン	0.05部
純水	0.5部

上記成分を真空脱気型ニードに入れ、室温において30分攪拌した後、加熱、減圧してメタノールを留去し、温度100℃にて30分間カップリング反応を行ない、 $\gamma$ ※

(樹脂層)

上記球形フェライト粒子	100部
キシレン	10部
スチレン-メチルメタクリレート (20/80) 共重合体	0.25部
N-パーフロロヘキシルスルホニル-N-メチルアミノエチルメタクリレート	0.25部
メチルメタクリレート (40/60) 共重合体	

上記成分を真空脱気型ニードに入れ、徐々に減圧してキシレンを留去し、74 $\mu$ m目開きのメッシュで篩分し、樹脂コートキャリアを得た。(キャリアA)

#### 【0028】実施例2

実施例1において、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを0.05部から0.075部に変更し、他は同様に処理してキャリアを得た(キャリアb及びキャリアB)

\*添加割合は、被覆率で30~200%であることが好ましい。また、疎水性シリカの添加割合は、被覆率で10~200%であることが好ましい。なお、ここで、被覆率は、次式によって求めた値である。ただし、ポリエステルトナーの比重を1、1、アモルファスチタニアの比重を3.0、シリカの比重を2.2として算出する。

【0025】

【数1】

$$f = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \cdot \frac{d_t P_t}{d_A P_A} \cdot C$$

( $d_t$ : トナーの平均粒径、 $P_t$ : トナーの比重、 $d_A$ : 外添剤Aの粒径、 $P_A$ : 外添剤の比重、 $C$ : 外添剤/トナー重量比) アミノ基を含有するシランカップリング剤としては、上記したものと同様なものを使用できる。

【0026】平均粒径10~20 $\mu$ mの疎水化处理アモルファスチタニアを前記被覆率で外添することで、トナーの粉体流動性を向上でき、さらに平均粒径20~80 $\mu$ mの疎水化处理されたシリカ微粒子を前記被覆率で外添することで粉体の付着力を低減でき、小粒径トナー(5~9 $\mu$ m)の現像・転写・クリーニング性が改善できる。

【0027】

【実施例】以下、実施例によって本願発明について説明する。

実施例1

※-アミノプロピルトリエトキシシランで処理された球形フェライト粒子を得た。(キャリアa)

#### 【0029】実施例3

実施例1において、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを0.05部から0.10部に変更し、他は同様に処理してキャリアを得た(キャリアc及びキャリアC)

#### 【0030】比較例1

実施例1において $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを0.05部から0.20部に変更し、他は同様に処理してキャリアを得た(キャリアd及びキャリアD)

## 【0031】比較例2

実施例1においてγ-アミノプロピルトリエトキシシランによる処理を行わない以外は、同様に処理してキャ

\*リアを得た。(キャリアE)

## 【0032】比較例3

キャリアa

100部

キシレン

10部

スチレン-メチルメタクリレート (20/80) 共重合体

0.5部

上記成分を真空脱気型ニードに入れ、実施例1と同様にしてキャリアを作製した。(キャリアF)

※素量=50ppm、総炭素量=85.7ppm及び総素量層=1000ppm、総炭素量=17ppmの2点検量線法で測定した。試料約500mgを石英ボート上にのせ感量0.01mgのセミクロ天秤にて測定した。

【0033】上記実施例1~3および比較例1~3のキャリアについて、中間層に含まれる窒素濃度の測定は、

10

(株)住化分析センター製の酸素循環燃焼方式自動高感度NC-ANALYZER スミグラフNC-90Aを用いて行なった。その結果を下記表1に示す。検量線作成用標準試料に試薬特級グリシン水溶液を調整し、総窒※

## 【0034】

【表1】

	キャリアa		キャリアb		キャリアc		キャリアd		未処理 フェライト	
	TN	TC	TN	TC	TN	TC	TN	TC	TN	TC
No. 1	20	77	35	122	50	155	90	300	≤5	15
No. 2	20	78	35	122	50	153	90	300	≤5	15
No. 3	20	76	35	121	50	154	91	302	≤5	16
平均値	20	77	35	122	50	154	90	301	≤5	15
平均値-未処理 フェライト	15	62	30	107	45	140	85	296		

## 【0035】(トナー製造例)

トナーA

ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物・

100部

シクロヘキサンジメタノール・テレフタル酸

よりなるポリエステル樹脂 (T<sub>g</sub>=61℃、

軟化点=105℃、酸価=6、水酸基価=20)

カーミン6BC

4部

上記の成分を混合した後、エクストリューダーで混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、次いで、エアージェット式微粉碎機で粉碎した後分級し、平均粒径7μmのトナーを得た。このトナーに対し、疎水化処理されたアモルファスチタニア(出光興産(株)製、平均粒径15nm)及び疎水化処理したシリカ(OX-50、日本アエロジル(株)製、平均粒径40nm)を、それぞれ被覆率40%及び15%に該当する量をヘンシェルミキサーによって混合した。アモルファスチタニアおよびOX-50の疎水化処理法は、次の通りである。

(OX-50の処理) OX-50の処理100gを500gのメタノール中に分散させた後、ヘキサメチルシラン10g、γ-アミノトリエトキシシラン0.3gを混合したものを滴下し、1時間攪拌した後、濾過し、120℃で5時間乾燥した後、ピンミルで解砕した。

(アモルファスチタニアの処理) γ-アミノトリエトキシシランを加えない以外は、OX-50の処理法と同様に処理した。

【0036】(現像剤の調製) 上記実施例1~3および比較例1~3のキャリアそれぞれ100重量部を、トナーA8重量部と混合して6種類の二成分現像剤を調製した。

【0037】これらの実施例1~3のキャリア(キャリアA~C)および比較例1~3のキャリア(D~F)を用いた現像剤を使用して、電子写真複写機(FX-5030改造機、富士ゼロックス(株)製)によってコピーテストを行った。高温高湿(30℃、85%RH)及び低温低湿(10℃、15%RH)の環境下における100枚コピー後の帯電量、その時の像濃度、かぶりを評価した。その結果を表2に示す。キャリアDの場合は、低温低湿下で、トナー帯電量が高すぎるため、画像濃度が低下した。

【0038】また、実施例1~3及び比較例2及び3のキャリア(キャリアA, B, C, E, F)を用いた場合について、更にFX5030改造機で40,000枚の連続複写を常温常湿(22℃、50%RH)で行った。

その結果を表3に示す。表3から明らかなように、キャリアA, B, Cを用いたそれぞれの現像剤では、初期から逆極性トナーのほとんどない帯電量を示し、背景部かぶりもなく、高濃度で良質な画像が得られた。一方キャリアEによる現像剤においては、初期では良質な画像が得られていたが、40,000枚コピー後では、逆極性トナーが増加し、背景部かぶりが認められた。キャリアFによる現像剤においては、更にその傾向が著しく、10,000枚コピー後には背景部かぶりが発生してい \*

\*た。なお、帯電量、逆極性トナー量は、CSGの画像解析による値である。また、キャリアのコート剤被覆量は、THERMAL ANALYZER DT-40 (島津製作所(株)製)により測定した値である。

【0039】なお、以下の表中、カブリについては、○は発生しないことを意味し、△はやや発生したことを意味し、×は著しく発生したことを意味する。

【0040】

【表2】

キャリア	高温高湿			低温低湿		
	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	像濃度	かぶり	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	像濃度	かぶり
キャリアA	-12.5	1.45	○	-16.5	1.40	○
キャリアB	-13.8	1.50	○	-18.0	1.38	○
キャリアC	-15.0	1.43	○	-23.2	1.30	○
キャリアD	-18.6	1.40	○	-30.0	1.10	×
キャリアE	-7.9	1.50	○	-13.0	1.46	○
キャリアF	-13.0	1.46	○	-17.2	1.4	○

注) キャリアDは帯電性が高過ぎる。  
キャリアEは帯電性が低過ぎる。  
キャリアFは帯電性は良好であるが、ライフが短い。

【0041】

【表3】

キャリア	初期		1万枚後		4万枚後	
	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	逆極性 トナー量 (wt%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	逆極性 トナー量 (wt%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	逆極性 トナー量 (wt%)
キャリアA	-14.0	0	-12.5	0	-9.0	1
キャリアB	-15.5	0	-13.6	0	-10.5	0
キャリアC	-18.8	0	-15.6	0	-12.3	0
キャリアE	-11.9	0	-9.0	2	-5.2	21
キャリアF	-14.2	0	-6.0	15	-3.0	30

注) キャリアFは帯電性は良好であるが、ライフが短い。

【0042】上記表中で、仕込量からの計算値より、全窒素/全炭素量が低い数値となっているが、その原因としては、コート時のコート溶液の損失や、また窒素濃度の低下は、他にカップリング剤の加熱脱水縮合時に一部  $\text{CH}_2-\text{NH}_2$  結合が切断されたことによるものと推察される。

【0043】

【発明の効果】本発明の正帯電性キャリアは、上記の構成を有するから、長期間の繰り返し使用に際しても、所望の高い負帯電量を有し、キャリア消費の少ない長寿命

のものである。しかも、キャリアの最表面が離型性の高いフッ素系樹脂を使用しているため、トナーや外添剤による汚染による帯電性が変化することが殆どなくなり、カブリや機内汚染の発生が殆どなく、画質の荒れに対しても変化の少ないものとなる。また、それを使用した現像剤は、逆極性トナーの発生量も低く、長期間の繰り返し使用に際しても、逆極性トナーの発生量が低い状態で維持される。したがって、長期間の繰り返し使用に際しても、背景部よごれ及び画像荒れのない高品質のコピー画像を得ることが可能である。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年4月20日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0016】中間層の上に形成される被覆層としては、フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体、シリコン系ポリマー、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィンが使用できる。中間層との密着性、表面層の離型性をコントロールするためには、他の樹脂を併用してもよく、フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体を用いる場合は、他のアクリルあるいはメタクリルポリマー、スチレン（メタ）アクリルコポリマー等とポリマーブレンドの状態で使用するのが好ましい。また、フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体の構造としては、グラフトあるいはブロック構造のものがより精密に密着性や離型性をコントロールできるので好ましい。フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体中のフッ素化アルキル（メタ）アクリレートのモノマー量は、30～60重量%であるのが好ましく、フッ素化アルキル（メタ）アクリレート共重合体と他のポリマーのブレンドを使用する場合、その混合比は40～70重量%が好適である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0018】フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートと共重合するモノマー成分としては以下のものがあげられる。即ち、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジェチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレン等のアルキルスチレン；フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン等のハロゲン化スチレン；更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -メチルクロトン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸等の付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸等の付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸；前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルコールとのエステル化物、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコ

ール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール等のアルキルアルコール、これらのアルキルアルコールを一部アルコキシ化した、メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコール等のアルコキシアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール等のアラルキルアルコール、アリルアルコール、クロトニルアルコール等のアルケニルアルコールとのエステル化物、好ましくは、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル（メチルメタクリレートを除く）、フマル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル等；前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミドおよびニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン等の脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1, 2-ジクロロエチレン、1, 2-ジブロモエチレン、1, 2-ジヨードエチレン、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化脂肪酸オレフィン；1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ヘキサジエン、3-メチル-2, 4-ヘキサジエン等の共役ジエン系脂肪族ジオレフィン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、2-ビニル-5-メチルピリジン、2-ビニル-5-メチルピリジン、4-ブテニルピリジン、4-ペンチルピリジン、N-ビニルピペリジン、4-ビニルピペリジン、4-ビニルピペリジン、N-ビニルジヒドロピリジン、N-ビニルピロール、2-ビニルピロール、N-ビニルピロジン、N-ビニルピロリジン、2-ビニルピロリジン、N-ビニル-2-ビロリドン、N-ビニル-2-ビペリドン、N-ビニルカルバゾール等の含窒素ビニル系モノマーを例示することができる。これらは単独で、または2種以上の組み合わせで使用することができる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0028】実施例2

実施例1において、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを0.05部から0.075部に変更し、他は同様に処理してキャリアを得た。（キャリアb及びキャリアB）



## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0029】実施例3

実施例1において、γ-アミノプロピルトリエトキシシランを0.05部から0.10部に変更し、他は同様に処理してキャリアを得た。(キャリアc及びキャリアC)

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0030】比較例1

実施例1においてγ-アミノプロピルトリエトキシシランを0.05部から0.20部に変更し、他は同様に処理してキャリアを得た。(キャリアd及びキャリアD)

---

フロントページの続き

(72)発明者 市村 正則

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 三浦 優

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 今井 孝史

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内